MD 3431 F1 2007.11.30

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3431** (13) **F1**

(51) Int. Cl.: *C07C 281/08* (2006.01)
C07C 251/02 (2006.01)
C07F 15/06 (2006.01)
C09B 26/06 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2007 0047
(22) Data depozit: 2007.02.21

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
2007.11.30, BOPI nr. 11/2007

(71) Solicitant: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ŞTIINȚE A MOLDOVEI, MD

(72) Inventatori: COCU Maria, MD; MANOLE Ştefan, MD; GRĂDINARU Julieta, MD; GĂRBĂLĂU Nicolae, MD; FORNI Alexandra, IT

(73) Titular: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ŞTIINȚE A MOLDOVEI, MD

(54) 9-(2'-naftil)-4-metil-7-tiometil-5,6,8-triazanona-2,4,6,8-tetraenato-1',2-diolato(-2)-$O^{1'}$,O^2,N^5,N^8-cobalt(II) şi utilizarea lui în calitate de colorant pentru polimerii termoplastici

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la un compus coordinativ nou, în particular la un complex de cobalt(II), care poate fi utilizat la colorarea maselor plastice.

Esența invenției constă în aceea că se sintetizează un compus coordinativ al cobaltului(II), şi anume, 9-(2'-naftil)-4-metil-7-tiometil-5,6,8-triazanona-2,4,6,8-tetraenato-1',2-diolato(-2)-$O^{1'}$,O^2,N^5,N^8-cobalt(II) prin interacțiunea a S-metilizotiosemicarbazonei acetilacetonei cu 1-hidroxi-2-naftaldehida, care poate fi utilizat în calitate de colorant pentru polimerii termoplastici.

2

Revendicări: 2
Figuri: 1

MD 3431 F1 2007.11.30

Descriere:

Invenţia se referă la un compus coordinativ nou, în particular la un complex de cobalt(II), care poate fi utilizat la colorarea maselor plastice.

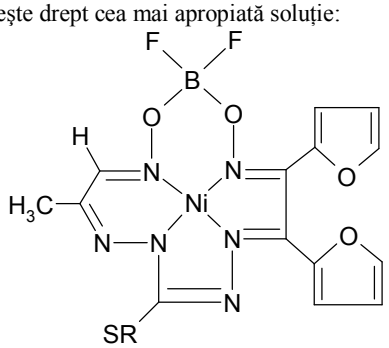
Este cunoscută folosirea în calitate de coloranţi a compuşilor organici şi anorganici.

Coloranţii anorganici posedă o termostabilitate înaltă, însă la colorarea polimerilor ei sunt folosiţi în cantităţi mari şi nu permit obţinerea obiectelor din mase plastice transparente.

În ceea ce priveşte coloranţii organici, ei trebuie să posede o termostabilitate înaltă la presiune şi temperaturi de 205…290ºC, la care ei se descompun. Din coloranţii organici cel mai frecvent sunt folosiţi coloranţii ftalocianici. Ei sunt termostabili, permit de a acoperi o gamă largă de culori, însă sunt necesare cantităţi mari de colorant (la obţinerea produselor din polistiren cu nuanţe deschise cca 0,02…0,05%, cu nuanţe transparente cca 0,5…1,0%) şi sinteza lor prezintă dificultăţi [1].

Mai apropiaţi de coloranţii revendicaţi, după proprietăţile coloristice ale maselor plastice, sunt compuşii complecşi. Polimerii colorati cu aceşti compuşi coordinativi sunt stabili la prelucrările fizico-mecanice şi termice. Datorită adeziunii la polistiren a colorantului, nu se cer substanţe suplimentare pentru prelucrarea granulelor [2, 3].

2,2-Difluor-9-alchiltio-5,6-di(α-furil)-12-metil-1,3-dioxo-4,7,8,11,13-pentaenato-N^4, N^7, N^{10}, N^{14} – nichel(II) care serveşte drept cea mai apropiată soluţie:



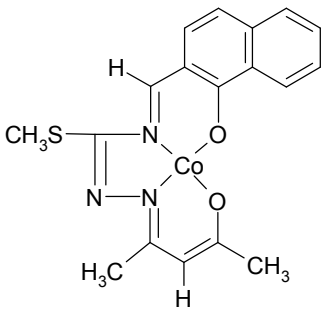
R=CH_3 (I)
($T_{des.}$=290°C)

R=$C_6H_5CH_2$ (II)
($T_{des.}$=300°C)

colorează polistirenul şi polietilena în culoarea verde cu nuanţă brună (I) şi galbenă cu nuanţă verzuie (II).

Problema pe care o rezolvă invenţia constă în lărgirea gamei de coloranţi pentru polimerii termoplastici.

Esenţa invenţiei constă în aceea că se sintetizează un compus coordinativ al cobaltului(II), şi anume, 9-(2'-naftil)-4-metil-7-tiometil-5,6,8-triazanona-2,4,6,8-tetraenato-1',2-diolato(-2)-$O^{1'}$,O^2,N^5,N^8-cobalt(II) cu formula generală:



(III)

şi acesta se utilizează în calitate de colorant pentru polimerii termoplastici.

Rezultatul constă în lărgirea asortimentului de culori comparativ cu soluţiile apropiate.

Dacă compuşii I colorează polietilena şi polistirenul în culoare verde cu nuanţă brună, compuşii II în galbenă-verzuie, atunci III le colorează în verzuie cu nuanţă galbenă. Asupra nuanţei culorii mai radical influenţează prezenţa metalului. Analogul compusului III, care se deosebeşte prin prezenţa nichelului(II) în loc de cobalt(II), colorează polietilena şi polistirenul în bordo, pe când, după cum am mai menţionat, III colorează aceşti polimeri în verde cu nuanţă gălbuie. Termostabilitatea colorantului propus III este mai mare decât a celei mai apropiate soluţii (I). Variind concentraţia colorantului şi tipul polimerului au fost obţinute piese cu diferită intensitate a culorii.

Testarea compusului III în calitate de colorant a fost realizată în condiţii de laborator. Caracteristicile colorantului III şi ale soluţiilor apropiate I şi II sunt date în tabelul 1.

Tabelul 1

Caracteristicile colorantului III şi a soluţiilor apropiate I şi II*

Colorantul	Termostabilitatea, °C	Stabilitatea la lumină, puncte	Culoarea polistirenului colorat	Culoarea polietilenei colorate	Uniformitatea colorării**	Consumul coloranţilor, g/100 g polimer							
						Polistiren				Polietilenă			
						De tip bloc		De emulsie, de suspensie		Densitate înaltă		Densitate joasă	
						Ton mijlociu	Ton intens	Ton mijlociu	Ton intens	Ton mijlociu	Ton intens	Ton mijlociu	Ton intens
III	250	7	Verzuie cu nuanţă galbenă	Verzuie cu nuanţă galbenă	Uniformă	0,004… 0,008	0,040… 0,100	0,008… 0,010	0,020… 0,050	0,001… 0,003	0,010… 0,030	0,001… 0,003	0,010… 0,030
I	270	7	Galben-verzuie	Galben-verzuie	Uniformă	0,004… 0,008	0,050… 0,100	0,008… 0,010	0,020… 0,050	0,0013… 0,0026	0,013… 0,026	0,0013… 0,0026	0,013… 0,026
II	240	7	-//-	-//-	-//-	-//-	-//-	-//-	-//-	-//-	-//-	-//-	-//-

*La moment, nu există posibilitatea de a denumi culoarea modelului din cauza lipsei mostrelor-etalon respective de mase plastice

**Uniformitatea colorării a fost apreciată vizual

Compoziţia şi structura complexului III propus în calitate de colorant pentru vopsirea polimerilor termoplastici au fost stabilite şi confirmate cu ajutorul metodelor tradiţionale: analiza elementară, IR,UV-VIS (tabelul 2), mas-spectrometria şi studiul cu raze X (tabelul 3, figura).

Tabelul 2

Datele spectrale ale compusului III ($C_{18}H_{17}N_3O_2SCo$)*

Compuşii	UV-VIS		IR (cm^{-1})		Analiza elementară (determinat/calculat)				Masa moleculară	Spectrele de masă		T_{top}, °C
	λ (nm)	lgε	ν(C=N) ν(C=C)	ν (C-N)	Co	C	H	N		m/z	I,%	
III	242 281 378 405 475 481 548	4,11 4,25 4,73 4,72 3,83 3,82 2,52	1601 1556 1540 1520	1150 1130	54,35 54,27	54,81 54,70	4,32 4,28	10,82 10,73	398,4	398 399 400 401 402	100 21,6 7,2 1,2 0,2	248… 250

*Spectrele au fost înregistrate la aparatele: IR-„Specord-M80” în ulei de vaselină, UV-VIS –„Lambda 6 Perkin Elmer” în cloroform.

Tabelul 3

Distanţele interatomice (Å) şi unghiurile (°) în compusul III

Legătura	III
Me–O(1)	1,8544(13)
Me–O(2)	1,8569(13)
Me–N(1)	1,8442(16)
Me–N(3)	1,8486(15)
O(1)–C(5)	1,294(2)
C(5)–C(6)	1,381(3)
C(6)–C(7)	1,387(3)
C(7)–N(1)	1,329(2)
N(1)–N(2)	1,399(2)
N(2)–C(1)	1,282(3)
C(1)–S	1,751(2)
C(1)–N(3)	1,413(3)

N(3)–C(2)	1,326(2)
C(2)–C(3)	1,396(3)
C(3)–C(4)	1,426(3)
C(4)–O(2)	1,297(2)
O(1)–Me–N(1)	94,45(7)
O(1)–Me–N(3)	177,37(6)
O(1)–Me–O(2)	88,00(6)
N(1)–Me–N(3)	83,32(7)
N(1)–Me–O(2)	176,62(6)
N(3)–Me–O(2)	94,28(7)

*Numerotarea atomilor este dată în figură.

Absenţa benzilor de absorbţie γ(C=O), γ(OH), γ(NH_2) în spectrele IR ale compusului III, care de obicei sunt identificate cu mare precizie, ne permite să afirmăm că atomii deprotonizaţi ai oxigenului fenolic îi aparţin fragmentului 1-hidroxi-2-naftaldehidic. Atât atomul de oxigen al grupei carbonilice, cât şi atomul de azot al grupei NH_2, ce aparţin fragmentului S-metilizotiosemicarbazonei acetilacetonei, coordinează la atomul de cobalt. Este de remarcat că în regiunea de absorbţie a grupei C=N (1500…1600 cm^{-1}) sunt prezente câteva benzi de absorbţie (tabelul 2), care confirmă prezenţa legăturii C=N→Co [SU 1808845 A1].

Aceste concluzii sunt confirmate şi prin studiul cu raze X (v. figura). Pentru analiza cu raze X a fost selectat un cristal cu dimensiunile 0,26x0,18x0,13 de culoare cafenie închisă, sub formă de prismă pătrată. Parametrii celulei elementare şi materialul experimental au fost obţinuţi la aparatul „Bruker SMART APEX" la iradierea monocromatică $\mu_0 k_\alpha$ 0,71073. Cristalul face parte din grupa spaţială $P_{21/c}$, cu următorii parametri ai celulei elementare: a=10,331(2)Å, b=12,218(2)Å, c=13,761(3)Å, $\alpha_{calc.}$=1,547 mg/m^3, z=4 cu compoziţia $C_{18}H_{17}N_3O_2SCo$. Setul de intensităţi 37519, dintre care 6843 independente. Factorul de divergenţă final $R_{int,}$ după 4539 reflecţii cu $F^2>2\sigma(F^2)$, este egal cu 0,0476.

Spectrul de masă al compusului III (fragmentarea este indicată în tabelul 3) se caracterizează prin prezenţa ionului molecular [M] cu m/z= 398, intensitatea 100%, ceea ce confirmă pe deplin realizarea procesului templat, în urma căruia are loc formarea compusului cu formula propusă (v. figura). El este paramagnetic (μ= 2,50M.B. la 298 K) şi posedă o termostabilitate înaltă.

Exemple de realizare a invenţiei

1. Sinteza compusului III

Într-un balon de sticlă se dizolvă la încălzire 1 mmol (0,32 g) de S-metilizotiosemicarbazonă a acetilacetonei în 25 ml metanol, apoi se adaugă soluţiile formate din 1 mmol (0,17 g) 1-hidroxi-2-naftaldehidă în 25 ml metanol şi 1 mmol (0,1 g) Na_2CO_3 în 5 ml apă distilată. La amestecul obţinut se adaugă 1 mmol (0,25 g) $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ dizolvat în 15 ml metanol. Conţinutul balonului se refluxează la baia de apă până la apariţia cristalelor (o oră). Se obţin 0,1 g (25%) cristale de culoare neagră, care se dizolvă în cloroform, dimetilsulfoxid, dimetilformamidă, insolubile în alcooli, cetone, apă.

2. Colorarea polistirenului

Polistirenul în blocuri, granulat se amestecă în prealabil cu colorant într-un reactor dotat cu termometru, agitator şi robinet. Amestecul agitându-se se încălzeşte până la topirea componenţilor, apoi se toarnă în forma necesară.

La dozarea a 0,004...0,010 părţi de masă a colorantului cu 100 părţi de masă a polimerului se obţin piese transparente de culoare verzuie cu nuanţă galbenă, uniform vopsite. La folosirea a 0,04...0,10 părţi de masă a colorantului la 100 părţi de masă a polistirenului se obţin piese cu o nuanţă deplină.

3. Colorarea polietilenei

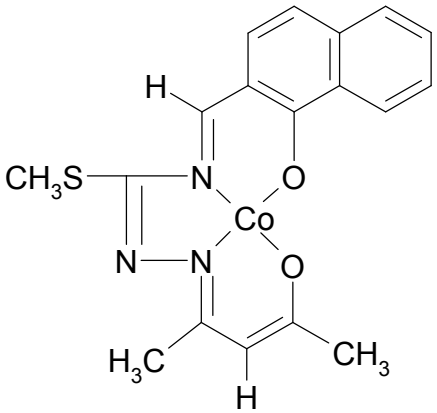
Polietilena granulată cu o densitate mică sau mare se amestecă cu colorant şi se prelucrează conform punctului 2.

La dozarea a 0,001...0,010 părţi de masă a colorantului cu 100 părţi de masă a polietilenei se obţin piese transparente de culoare verzuie cu nuanţă galbenă; nuanţa deplină se obţine la dozarea a 0,01...0,03 părţi de masă la 100 părţi de masă de polietilenă. La modificarea cantităţii de colorant şi a tipului polimerului se pot obţine piese cu diferită intensitate a culorii.

Colorantul III are o fotostabilitate înaltă (7 puncte) în cazul nuanţei depline.

(57) Revendicări:

1. 9-(2'-naftil)-4-metil-7-tiometil-5,6,8-triazanona-2,4,6,8-tetraenato-1',2-diolato(-2)-$O^{1'}$,O^2,N^5,N^8-cobalt(II) cu formula generală:



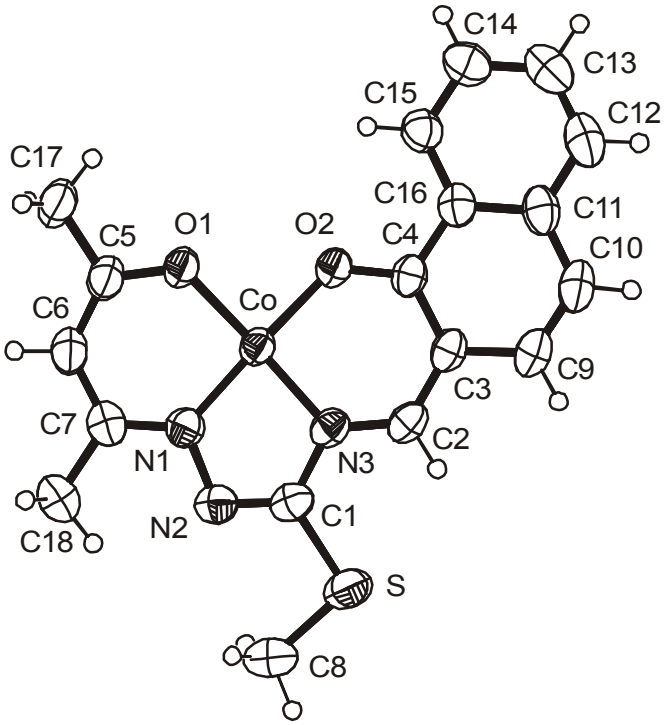
2. Utilizare a compusului, definit în revendicarea 1, în calitate de colorant pentru polimerii termoplastici.

(56) Referințe bibliografice:

1. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей. Москва, Мир, 1986, с. 158
2. MD 1206 G2 1999.04.30
3. MD 2881 G2 2005.10.31

Şef Secție: GROSU Petru

Examinator: EGOROVA Tamara

Redactor: CANȚER Svetlana

Formula de structură a complexului III